

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-133370
(43)Date of publication of application : 22.05.1998

(51)Int.Cl. G03F 7/027
C09D201/00
G02B 5/20
G03F 7/004
G03F 7/033
G03F 7/075

(21)Application number : 08-291518 (71)Applicant : MITSUBISHI CHEM CORP
(22)Date of filing : 01.11.1996 (72)Inventor : TAKASAKI RYUICHIRO
MATSUO FUMIYUKI
IKEDA SHINGO

(54) RESIST COMPOSITION FOR COLOR FILTER, AND COLOR FILTER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a color filter high in quality, low in cost and excellent in saneness by incorporating a resin, monomers which are hardened by a photopolymn. initiator, a photopolymn. initiator, pigments, solvents and a saline coupling agent.

SOLUTION: This resist compsn. used for color filter contains a resin, a photopolymn. initiator, monomers which are hardened by the effect of the photopolymn. initiator, pigments, solvents and a silane coupling agent. The monomers which are hardened by the effect of the photopolymn. initiator can be selected from a wider variety of monomers generally used for this kind of resist. Among the resins, a resist compsn. for a color filter containing a resin having carboxyl groups or phenol hydroxyl groups on the side chains or the main chain of the resin is preferable because the compsn. can be developed with an alkali and prevents environmental pollution.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 27.03.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 20.01.2004

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-133370

(43)公開日 平成10年(1998) 5月22日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	F I
G 0 3 F 7/027	5 0 2	G 0 3 F 7/027 5 0 2
C 0 9 D 201/00		C 0 9 D 201/00
G 0 2 B 5/20	1 0 1	G 0 2 B 5/20 1 0 1
G 0 3 F 7/004	5 0 5	G 0 3 F 7/004 5 0 5
7/033		7/033
審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 9 頁) 最終頁に続く		

(21)出願番号 特願平8-291518

(22)出願日 平成8年(1996)11月1日

(71)出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72)発明者 高崎 龍一郎

神奈川県横浜市青葉区鳴志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(72)発明者 松尾 史之

神奈川県横浜市青葉区鳴志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(72)発明者 池田 真吾

神奈川県横浜市青葉区鳴志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(74)代理人 弁理士 長谷川 曉司

(54)【発明の名称】 カラーフィルター用レジスト組成物及びカラーフィルター

(57)【要約】

【課題】 レジスト用組成物の現像性、解像性、密着性、耐久性を改良し、遮光性も良好な高精度の樹脂ブラックマトリックスを安定的に形成し、ひいては、高品位、低コストで液晶ディスプレイ用カラーフィルターを製造する。本発明はブラックレジストのみならず他色のカラーフィルター製造用レジストに適用することもできる。

【解決手段】 樹脂、光重合開始剤の作用により硬化するモノマー、光重合開始剤、顔料、溶剤及びシランカップリング剤を含有してなることを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 樹脂、光重合開始剤の作用により硬化するモノマー、光重合開始剤、顔料、溶剤及びシランカップリング剤を含有してなることを特徴とするカラーフィルター用レジスト組成物。

【請求項2】 シランカップリング剤が、エポキシシラン類、(メタ)アクリルシラン類、ビニルシラン類から選ばれることを特徴とする請求項1記載のカラーフィルター用レジスト組成物。

【請求項3】 シランカップリング剤の含有量がレジスト固形分中の0.1～20wt%である請求項1または2記載のカラーフィルター用レジスト組成物。

【請求項4】 顔料が、黒色顔料であることを特徴とする請求項1または2記載のカラーフィルター用レジスト組成物。

【請求項5】 黒色顔料が、カーボンブラックであることを特徴とする請求項4記載のカラーフィルター用レジスト組成物。

【請求項6】 カーボンブラックが、比表面積110m²/g以下で、且つ、pHが2～9であることを特徴とする請求項5記載のカラーフィルター用レジスト組成物。

【請求項7】 樹脂が、少なくともその構成単位の一部にカルボキシル基を有するアクリル系樹脂を含有することを特徴とする請求項1乃至6のいずれか1項に記載のカラーフィルター用レジスト組成物。

【請求項8】 アクリル系樹脂が、構成単位として少なくともスチレン及び(メタ)アクリル酸を含むことを特徴とする請求項7記載のカラーフィルター用レジスト組成物。

【請求項9】 アクリル系樹脂が、樹脂側鎖にエチレン性二重結合を有することを特徴とする請求項7または8項記載のカラーフィルター用レジスト組成物。

【請求項10】 全固形分中の顔料濃度が25～70%であることを特徴とする請求項1乃至9のいずれか1項に記載のカラーフィルター用レジスト組成物。

【請求項11】 エチレン性二重結合がエチレン性二重結合含有脂環式エポキシ化合物の反応により樹脂側鎖に導入されたことを特徴とする請求項9に記載のカラーフィルター用レジスト組成物。

【請求項12】 エチレン性二重結合が(メタ)アクリロイル基である請求項9又は11に記載のカラーフィルター用レジスト組成物。

【請求項13】 請求項1～13のいずれかのカラーフィルター用レジスト組成物を用いて基板上に画素を形成してなるカラーフィルター。

【請求項14】 該画素がブラックマトリックスである請求項13のカラーフィルター。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、液晶の表示装置または固体撮像素子と組み合わせて用いるカラーフィルターの製造に用いるレジスト組成物に関する。特に本発明は、ブラックマトリックスとなる黒色パターン形成用のブラックレジストに適した組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】カラーフィルターは染色法、印刷法、電着法、顔料分散法などによりガラス基板上に赤、緑、青、などの微細な画素を形成したものである。これら公知の方法については以下のような特徴、問題点を有する。染色法によるカラーフィルターはゼラチンやポリビニルアルコールなどに感光剤として重クロム酸塩を混合した感光性樹脂により画像を形成した後、染色して製造される。多色を同一基板に形成するためには、防染工程が必須であり、工程が複雑になる問題点がある。また、染料を使用しているため耐光性が劣る。感光剤として用いる重クロム酸は公害防止の観点からも問題である。印刷法によるカラーフィルターはスクリーン印刷またはフレキソ印刷などの方法で、熱硬化または光硬化インキをガラス基板に転写させる。画像形成、染色が不要であるため工程が簡略である反面、高精細な画像が得られず、インキの平滑性にも問題がある。電着法によるカラーフィルターは、顔料または染料を含んだ浴に電極をもうけたガラス基板を浸し電気泳動により色相を付着させるものである。平滑性に優れるが、あらかじめ、ガラス基板に電極が必要なため、複雑なパターンを形成させるのが困難である。顔料分散法は光硬化性樹脂に顔料を分散させた着色レジストにより画像を形成する。高耐熱性、染色がいらないなどの利点があり、また、高精度な画像形成が可能である。品質、製造コストの点から上記製造法に比較し顔料分散法は優れ、現在カラーフィルター製造の主流となっている。

【0003】さらに、赤、青、緑の着色画像の間には通常コントラストを向上させる目的のためブラックマトリックスと呼ばれる格子状の黒色パターンを配置するのが一般的である。従来、ブラックマトリックスはガラス基板全体にクロムを蒸着し、エッチング処理によりパターン形成する手法がとられていたが、クロムを使用するため、高コスト、高反射率であり、廃液処理にも問題を有している。このため、感光性樹脂で形成する樹脂ブラックマトリックスを形成する検討が鋭意なされている。樹脂ブラックマトリックスはカーボンブラック等の黒色顔料または数種の顔料を混合して黒色にした顔料を分散した感光性組成物により画像形成される。高遮光性を得るためには多量の顔料を配合する必要があるが、顔料配合比率を高める程、現像性、解像性、密着性、耐久性が低下するため、現状では十分な遮光性を有する樹脂ブラックマトリックスは実現できていない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は現像性、解像

性、密着性、耐久性を損なうことなく十分に遮光性を有するブラックマトリックス形成に好適なレジスト組成物を提供することにより、高品質、低コスト、安全性に優れたカラーフィルターを実現することを目的とするものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、鋭意研究を進めた結果、顔料を含有する光硬化性組成物にシランカップリング剤を配合することによってかかる目的を解決し得ることを見出した。すなわち本発明は、樹脂、光重合開始剤、光重合開始剤の作用により硬化するモノマー、顔料、溶剤及びシランカップリング剤を含有する組成物であることを特徴とするカラーフィルター用レジスト組成物及びかかるカラーフィルター用レジストを用いて基板上に画素を形成してなるカラーフィルターに存する。

【0006】

【発明の実施の形態】本発明組成物に使用される（a）樹脂、（b）光重合開始剤の作用により硬化するモノマー及び（c）光重合開始剤は一般にこの種レジストに使用される広い範囲から選ぶことができる。

（a）樹脂としては塗膜形成能を有する高分子化合物であれば特に制限は無く、具体的な例としては例えば下記の化合物が挙げられる。

- 1) ポリオレフィン系ポリマー
ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイソブチレン等
- 2) ジエン系ポリマー
ポリブタジエン、ポリイソプレン等
- 3) 共役ポリエチン構造を有するポリマー
ポリアセチレン系ポリマー、ポリフェニレン系ポリマー等
- 4) ビニルポリマー
ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸エステル、ポリアクリルアミド、ポリアクリロニトリル、ポリビニルフェノール等
- 5) ポリエーテル
ポリフェニレンエーテル、ポリオキシラン、ポリオキセタン、ポリテトラヒドロフラン、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリアセタール等
- 6) フェノール樹脂
ノボラック樹脂、レゾール樹脂等
- 7) ポリエスエル
ポリエチレンテレフタレート、ポリフェノールフタレインテレフタレート、ポリカーボネート、アルキッド樹脂、不飽和ポリエステル樹脂等
- 8) ポリアミド
ナイロン-6、ナイロン66、水溶性ナイロン、ポリフェニレンアミド等
- 9) ポリペプチド

ゼラチン、カゼイン等

10) エポキシ樹脂及びその変性物

ノボラックエポキシ樹脂、ビスフェノールエポキシ樹脂、ノボラックエポキシアクリレート及び酸無水物による変性樹脂等

11) その他

ポリウレタン、ポリイミド、メラミン樹脂、尿素樹脂、ポリイミダゾール、ポリオキサゾール、ポリピロール、ポリアニリン、ポリスルフィド、ポリスルホン、セルロース類等

【0007】これらの樹脂の中では樹脂側鎖または主鎖にカルボキシル基あるいはフェノール性水酸基等を有する樹脂を含有するカラーフィルター用レジスト組成物がアルカリ現像可能なため、公害防止の観点から好ましい。特にカルボキシル基を有する樹脂、例えば、アクリル酸（共）重合体、スチレン／無水マレイン酸樹脂、ノボラックエポキシアクリレートの酸無水物変性樹脂等は高アルカリ現像性なので好ましい。さらに、アクリル系樹脂は現像性に優れているので好ましく、様々なモノマーを選択して種々の共重合体を得ることが可能なため、性能および製造制御の観点からより好ましい。

【0008】より具体的にはカルボキシル基を含有するアクリル系樹脂は、例えば、（メタ）アクリル酸、（無水）マレイン酸、クロトン酸、イタコン酸、フマル酸、などのカルボキシル基を有するモノマーとスチレン、 α -メチルスチレン、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸プロピル、（メタ）アクリル酸イソプロピル、（メタ）アクリル酸ブチル、酢酸ビニル、アクリロニトリル、（メタ）アクリルアミド、グリシジル（メタ）アクリレート、アリルグリシジルエーテル、エチルアクリル酸グリシジル、クロトン酸グリシジルエーテル、（メタ）アクリル酸クロライド、ベンジル（メタ）アクリレート、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、N-メチロールアクリルアミド、N、N-ジメチルアクリルアミド、N-メタクリロイルモルホリン、N、N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N、N-ジメチルアミノエチルアクリルアミド、などのコモノマーを共重合させたポリマーが挙げられる。中でも好ましいのは構成モノマーとして少なくとも（メタ）アクリル酸あるいは（メタ）アクリル酸アルキルエーテルを含有するアクリル系樹脂であり、さらに好ましくは構成単位として少なくとも（メタ）アクリル酸およびスチレンを含有するアクリル系樹脂である。

【0009】また、これらの樹脂は側鎖にエチレン性二重結合を有していてもよい。樹脂側鎖に二重結合を付与することにより光硬化性が高まるため、解像性、密着性をさらに向上させることができ好ましい。エチレン性二重結合を導入する合成手段として、例えば、特公昭50-34443、特公昭50-34444などに記載の方

法等が挙げられる。具体的には、カルボキシル基や水酸基にグリシジル基又はエポキシシクロヘキシル基および(メタ)アクリロイル基を併せ持つ化合物やアクリル酸クロライドなどを反応させる方法が挙げられる。例えば、(メタ)アクリル酸グリシジル、アリルグリシジリエーテル、 α -エチルアクリル酸グリシジル、クロトニルグリシジリエーテル、(イソ)クロトン酸グリシジリエーテル、(3, 4-エポキシシクロヘキシル)メチル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸クロライド、(メタ)アリルクロライドなどの化合物を使用し、カルボキシル基や水酸基を有する樹脂に反応させることにより側鎖に重合基を有する樹脂を得ることができる。特に、アクリル系樹脂に(3, 4-エポキシシクロヘキシル)メチル(メタ)アクリレートのようなエチレン性二重結合を含有する脂環式エポキシ化合物を反応させた樹脂が好ましい。又、エチレン性二重結合が(メタ)アクリロイル基であるのが好ましい。

【0010】なお、本明細書において、「(メタ)アクリル〜」、「(メタ)アクリレート」等は、「アクリル〜またはメタクリル〜」、「アクリレートまたはメタクリレート」等を意味するものとし、例えば「(メタ)アクリル酸」は「アクリル酸またはメタクリル酸」を意味するものとする。これらのアクリル樹脂のGPCで測定した重量平均分子量の好ましい範囲は1000～10000、000である。重量平均分子量が1000以下であると均一な塗膜をえるのが難しく、また、1000、000を超えると現像性が低下する傾向がある。また、カルボキシル基の好ましい含有量の範囲は酸価で5～200である。酸価が5以下であるとアルカリ現像液に不溶となり、また、200を超えると感度が低下することがある。

【0011】(b)光重合開始剤の作用により硬化するモノマーとしては、光重合開始剤の発生するラジカルの作用によりラジカル重合するモノマーおよび光重合開始剤から発生する酸の作用で付加縮合するモノマー等公知のいずれのものも用い得る。前者の代表的例としては、エチレン性二重結合を有するモノマーが挙げられ、より具体的には、イソブチルアクリレート、メーブチルアクリレート、ラウリルアクリレート、セチルアクリレート、ステアリルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、イソボニルアクリレート、ベンジルアクリレート、2-メトキシエチルアクリレート、3-メトキシブチルアクリレート、エチルカルビトールアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、テトラヒドロフリルアクリレート、フェノキシポリエチレングリコールアクリレート、メトキシプロピレングリコールアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-アクリロイルオキシエチルハイドロゲンフタレート、2-アクリロイルオキシプロピルハイドロゲンフタレート、2-アクリロイルオキシブ

ロピルテトラヒドロハイドロゲンフタレート、モルホリノエチルメタクリレート、トリフルオロエチルアクリレート、トリフルオロエチルメタクリレート、テトラフルオロプロピル(メタ)アクリレート、ヘキサフルオロプロピル(メタ)アクリレート、オクタフルオロベンチル(メタ)アクリレート、ヘプタデカフルオロドデシルアクリレート、トリメチルシロキシエチルメタクリレート、1, 4-ブタンジオールジアクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート、1, 9-ノナンジオールジアクリレート、ネオベンチルグリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、グリセリンメタクリレートアクリレート、ビスフェノールA、エチレンオキサイド付加物ジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、トリメチロールプロパンエチレンオキサイド付加トリアクリレート、グリセリンプロピレンオキサイド付加トリアクリレート、トリスアクリロイルオキシエチレンフォスフェート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ノボラックエポキシのアクリル酸変性物、ノボラックエポキシのアクリル酸および酸無水物の変性物、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム、アクリル化イソシアヌレート、ジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタアクリレート、ウレタンアクリレート、不飽和ポリエステルアクリレートなどが挙げられる。これらのモノマーのなかではアクリルモノマー、特に3個以上のエチレン性二重結合を有するアクリルモノマーが好ましい。これらのモノマーは単独又は複数組み合わせ使用される。

【0012】一方、光重合開始剤から発生する酸の作用で付加縮合するモノマーとしては、メラミン、ベンゾグアナミン、グリコールウリルもしくは尿素にホルムアルデヒドを作用させた化合物またはそれらのアルキル変性化合物、エポキシ化合物およびレゾール化合物等の架橋作用を有する化合物が挙げられる。具体的には、三井サイアナミド社のサイメル(登録商標)300、301、303、350、736、738、370、771、325、327、703、701、266、267、285、232、235、238、1141、272、254、202、1156、1158は、メラミンにホルムアルデヒドを作用させた化合物またはそのアルキル変性物の例である。サイメル(登録商標)1123、1125、1128は、ベンゾグアナミンにホルムアルデヒドを作用させた化合物またはそのアルキル変性物の例である。サイメル(登録商標)1170、1171、1174、1172はグリコールウリルにホルムアルデヒドを作用させた化合物またはそのアルキル変性物の例である。尿素にホルムアルデヒドを作用させた化合物または

そのアルキル変性物の例として三井サイアナミド社のUFR（登録商標）65、300を挙げることができる。

【0013】エポキシ化合物の例として、トリグリシジルトリスヒドロキシエチルイソシアヌレート、アリルグリシジルエーテル、エチルヘキシルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、フェノールグリシジルエーテル、ラウリルアルコールグリシジルエーテル、アジピン酸グリシジルエーテル、フタル酸グリシジルエーテル、ジブロモフェニルグリシジルエーテル、ジブロモネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、グリシジルフタルイミド、（ポリ）エチレングリコールグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、グリセリンポリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル等を挙げることができる。

【0014】この中で特に好ましい化合物として、分子中に-N(CH₂OR)₂基を有する化合物（式中、Rは水素原子またはアルキル基を示す）が挙げられる。詳しくは、尿素あるいはメラミンにホルムアルデヒドを作用させた化合物またはそのアルキル変性物が特に好ましい。レゾール化合物の例として、群栄化学社製のPP-3000s、PP-3000A、RP-2978、SP-1974、SP-1975、SP-1976、SP-1977、RP-3973等が挙げられる。これらのバインダー樹脂およびモノマーの中では、カラーフィルターレジスト組成物がアルカリ現像可能である点に於て特に前記のカルボキシル基を含有するアクリル系樹脂とアクリルモノマーとの組合せが最も好ましい。

【0015】（c）光重合開始剤としては、公知のいずれのものも用いることができ、紫外線によりエチレン性不飽和基を重合させるラジカルを発生させることのできる化合物および紫外線により酸を発生させる化合物が挙げられる。具体的には2-（4-メトキシフェニル）-4,6-ビス（トリクロロメチル）-s-トリアジン、2-（4-メトキシナフチル）-4,6-ビス（トリクロロメチル）-s-トリアジン、2-（4-エトキシナフチル）-4,6-ビス（トリクロロメチル）-s-トリアジン、2-（4-エトキシカルボニルナフチル）-4,6-ビス（トリクロロメチル）-s-トリアジン、などのハロメチル化トリアジン誘導体、ハロメチル化オキサジアゾール誘導体、2-（2'-クロロフェニル）-4,5-ジフェニルイミダゾール2量体、2-（2'-クロロフェニル）-4,5-ビス（3'-メトキシフェニル）イミダゾール2量体、2-（2'-フルオロフェニル）-4,5-ジフェニルイミダゾール2量体、2-（2'-メトキシフェニル）-4,5-ジフェニルイミダゾール2量体、（4'-メトキシフェニル）-4,5-ジフェニルイミダゾール2量体などのイミダゾール誘導体、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインフェニ

ルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテルなどのベンゾイン、ベンゾインアルキルエーテル類、2-メチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン、2-セブチルアントラキノン、1-クロロアントラキノンなどのアントラキノン誘導体、ベンズアンスロン誘導体、ベンゾフェノン、ミヒラーケトン、2-メチルベンゾフェノン、3-メチルベンゾフェノン、4-メチルベンゾフェノン、2-クロロベンゾフェノン、4-ブロモベンゾフェノン、2-カルボキシベンゾフェノンなどのベンゾフェノン誘導体、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2,2-ジエトキシアセトフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、 α -ヒドロキシ-2-メチルフェニルプロパノン、1-ヒドロキシ-1-メチルエチル-（p-イソプロピルフェニル）ケトン、1-ヒドロキシ-1-（p-ドデシルフェニル）ケトン、2-メチル-（4'-（メチルチオ）フェニル）-2-モルホリノ-1-プロパノン、1,1,1-トリクロロメチル-（p-ブチルフェニル）ケトンなどのアセトフェノン誘導体、チオキサントン、2-エチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2,4-ジメチルチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、2,4-ジイソプロピルチオキサントンなどのチオキサントン誘導体、p-ジメチルアミノ安息香酸エチル、p-ジエチルアミノ安息香酸エチルなどの安息香酸エステル誘導体、9-フェニルアクリジン、9-（p-メトキシフェニル）アクリジンなどのアクリジン誘導体、9,10-ジメチルベンズフェナジンなどのフェナジン誘導体、ジ-シクロペンタジエニル-Ti-ジ-シクロライド、ジ-シクロペンタジエニル-Ti-ビス-フェニル、ジ-シクロペンタジエニル-Ti-ビス-2,3,4,5,6-ペンタフルオロフェニ-1-イル、ジ-シクロペンタジエニル-Ti-ビス-2,3,5,6-テトラフルオロフェニ-1-イル、ジ-シクロペンタジエニル-Ti-ビス-2,4,6-トリフルオロフェニ-1-イル、ジ-シクロペンタジエニル-Ti-2,6-ジフルオロフェニ-1-イル、ジ-シクロペンタジエニル-Ti-2,4-ジフルオロフェニ-1-イル、ジ-メチルシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2,3,4,5,6-ペンタフルオロフェニ-1-イル、ジ-メチルシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2,6-ジフルオロフェニ-1-イル、ジ-シクロペンタジエニル-Ti-2,6-ジフルオロ-3-（ビル-1-イル）-フェニ-1-イルなどのチタノセン誘導体等が挙げられる。これらの光重合開始剤は単独または複数組み合わせ使用される。例えば、特公昭53-12802、特開平1-279903、特開平2-48664、特開平4-164902、特開平6-75373などに記載の開始剤の組み合わせなどが挙げられる。

【0016】本発明で用いられる顔料としては、特に限定されるものではない。好ましくは黒色顔料で、アントラキノ系顔料、ペリレン系顔料、ジスアゾ顔料、フタロシアニン顔料、イソインドリン顔料、ジオキサジン顔料、キナクリドン顔料、ペリノン系顔料、トリフェニルメタン系顔料、チオインジゴ顔料などの有機顔料を混合して黒色とすることも可能であるが、遮光力の強いカーボンブラックを用いるのが好ましい。

【0017】具体的には三菱化学社製のカーボンブラック#2400、#2350、#2300、#2200、#1000、#980、#970、#960、#950、#900、#850、MCF88、#650、MA600、MA7、MA8、MA11、MA100、MA220、IL30B、IL31B、IL7B、IL11B、IL52B、#4000、#4010、#55、#52、#50、#47、#45、#44、#40、#33、#32、#30、#20、#10、#5、CF9、#3050、#3150、#3250、#3750、#3950、ダイヤブラックA、ダイヤブラックN220M、ダイヤブラックN234、ダイヤブラックI、ダイヤブラックLI、ダイヤブラックII、ダイヤブラックN339、ダイヤブラックSH、ダイヤブラックSHA、ダイヤブラックLH、ダイヤブラックH、ダイヤブラックHA、ダイヤブラックSF、ダイヤブラックN550M、ダイヤブラックE、ダイヤブラックG、ダイヤブラックR、ダイヤブラックN760M、ダイヤブラックLR。キャンカー社製のカーボンブラックサーマックスN990、N991、N907、N908、N990、N991、N908。旭カーボン社製のカーボンブラック旭#80、旭#70、旭#70L、旭F-200、旭#66、旭#66HN、旭#60H、旭#60U、旭#60、旭#55、旭#50H、旭#51、旭#50U、旭#50、旭#35、旭#15、アサヒサマル。デグサ社製のカーボンブラックColorBlack Fw200、ColorBlack Fw2、ColorBlack Fw2V、ColorBlack Fw1、ColorBlack Fw18、ColorBlack S170、ColorBlack S160、SpecialBlack6、SpecialBlack5、SpecialBlack4、SpecialBlack4A、SpecialBlack250、SpecialBlack350、PrintexU、PrintexV、Printex140U、Printex140V（いずれも商品名）等が挙げられる。これらのカーボンブラックのなかで特に好ましいものは比表面積が110m²/g以下でかつpHが2～9の物性値を有するものである。上記範囲からはずれたカーボンブラックは分散が著しく困難であり、粒子が凝集しやすく感光液が増粘するため良好な塗布特性が得られなかったり、感光液の経時安定性が不良となりやすい。

【0018】本発明で用いられる溶剤としては具体的に、ジイソプロピルエーテル、ミネラルスピリット、n-ペンタン、アミルエーテル、エチルカプリレート、n-ヘキサン、ジエチルエーテル、イソブレン、エチルイソブチルエーテル、ブチルステアレート、n-オクタン、バルソル#2、アプロコ#18ソルベント、ジイソブチレン、アミルアセテート、ブチルブチレート、アプロコシンナー、ブチルエーテル、ジイソブチルケトン、メチルシクロヘキセン、メチルノニルケトン、プロピルエーテル、ドデカン、Socal solvent No. 1およびNo. 2、アミルホルメート、ジヘキシルエーテル、ジイソプロピルケトン、ソルベッソ#150、酢酸ブチル(n, sec, t)、ヘキセン、シェル TS 28 ソルベント、ブチルクロライド、エチルアミルケトン、エチルベンゾネート、アミルクロライド、エチレングリコールジエチルエーテル、エチルオルソホルメート、メトキシメチルペンタノン、メチルブチルケトン、メチルヘキシルケトン、メチルイソブチレート、ベンジニトリル、エチルプロピオネート、メチルセロソルブアセテート、メチルイソアミルケトン、メチルイソブチルケトン、プロピルアセテート、アミルアセテート、アミルホルメート、ビスシクロヘキシル、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジペンテン、メトキシメチルペンタノール、メチルアミルケトン、メチルイソプロピルケトン、プロピルプロピオネート、プロピレングリコール-*tert*-ブチルエーテル、メチルエチルケトン、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、エチルセロソルブアセテート、カルビトール、シクロヘキサノン、酢酸エチル、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、3-メトキシプロピオン酸、3-エトキシプロピオン酸、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸プロピル、3-メトキシプロピオン酸ブチル、ジグライム、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールアセテート、エチルカルビトール、ブチルカルビトール、エチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコール-*tert*-ブチルエーテル、3-メチル-3-メトキシブタノール、トリプロピレングリコールメチルエーテル、3-メチル-3-メトキシブチルアセテートなどの有機溶剤が挙げられる。溶剤は沸点が100℃から200℃の範囲のものを選択するのが好ましい。より好ましくは120℃～170℃の沸点をもつものである。これらの溶剤

は単独もしくは混合して使用される。

【0019】本発明で使用されるシランカップリング剤は分子中に2個以上の異なった反応基を有するシラン化合物である。反応基の一つはガラスなどの無機材料と化学結合する反応基であり、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基等が挙げられ、もう一つの反応基は有機材料と化学結合するビニル基、エポキシ基、アミノ基、

(メタ)アクリル基、メルカプト基が挙げられる。具体的に例示するならば、ビニルトリス(β -メトキシエトキシ)シラン、ビニルエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、等のビニルシラン類、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン等の(メタ)アクリルシラン類、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)メチルトリメトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)メチルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、等のエポキシシラン類、N- β -(アミノエチル) γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- β -(アミノエチル) γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N- β -(アミノエチル) γ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-フェニル γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-フェニル γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、等のアミノシラン類、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、等のチオシラン類等が挙げられる。これらのシランカップリング剤のなかでは特にビニルシラン類、(メタ)アクリルシラン類、エポキシシラン類が感光液での安定性が高く、また、カラーフィルターを形成した場合の耐久性向上効果も高いので好ましい。これらのシランカップリング剤はアルコキシ基を有する。

【0020】本発明の組成物は(a)樹脂100重量部に対し(b)モノマーは5重量部~100重量部(c)開始剤は0.01~30重量部、(d)顔料は50重量部~500重量部、(e)溶剤は200~10000重量部、(f)シランカップリング剤は0.01~30重量部の範囲で含有される。

(b)モノマーが上記範囲以下であると像露光された画線部の架橋密度が十分でなくなり良好な画像が得られにくく、また、上記範囲を超えると乾燥後のレジスト膜のべたつきが大きくなり作業性に劣るようになる。(c)光重合開始剤の添加量が上記範囲以下であると十分な感度がえられず、また、上記範囲を超えると、ときに開始剤が感光液から析出することがある。(d)顔料の添加量が上記範囲以下であると十分な色濃度が出しにくく、遮光力も劣る。また、上記範囲を超えると顔料分散安定

性、現像性、解像性、密着性が低下する。(e)溶剤の添加量が上記範囲以下であると塗布むらがでやすく膜厚の均一性に欠け、上記範囲を超えると十分な膜厚を得ることができず、また、ピンホールなどの塗布欠陥がでやすくなる。(f)シランカップリング剤が上記範囲以下であると分散安定性、耐久性が低下しやすくなり、上記範囲を超えると塗布特性が劣化しやすくなる。尚、全固形分中の顔料濃度は25~70%であるのが好ましい。

本発明にはこれら、必須成分以外に顔料分散剤、増感剤、塗布性改良剤、重合禁止剤、可塑剤、難燃剤、などを好適に添加することができる。これらは単独もしくは数種併用することも可能である。特に、顔料分散剤は顔料粒子を微細化するのに有効であるため使用するのには好ましい。好ましい分散剤としては高分子分散剤が挙げられ、例えば、ビッケミー社製のDisperbyk160、Disperbyk161、Disperbyk162、Disperbyk163、Disperbyk164、Disperbyk166；ゼネカ社製のSOLSPERSE20000、SOLSPERSE24000、SOLSPERSE27000、SOLSPERSE28000等(いずれも商品名)の市販品が挙げられる。高分子分散剤及び顔料はレジスト液へ配合する前に分散処理が行われる。分散は顔料と高分子分散剤及び溶剤、場合によっては樹脂も加えてミルベースをつくり、それをボールミル、サンドミル、ビーズミル、3本ロール、ペイントシェーカー、超音波、バブルホモジナイザーなどの方法により処理される。これらの処理方法は2つ以上組み合わせることも可能である。分散処理によって得られる好ましい顔料の粒径は、例えばカーボンブラックの場合は0.005~0.7 μ 、より好ましくは0.01~0.5 μ の範囲である。なお、カーボンブラック粒径はレーザードップラー式の粒度測定器により測定される。粒径が上記範囲の上限を超えると現像性、解像性、安定性の低下が起こる。また、下限以下にするためにはカーボンブラックの1次粒子あるいはそれ以上に顔料粒子を細かくしなければならないため、製造が著しく困難である。

【0021】本発明のカラーフィルター用レジスト組成物は、特に顔料が上述の如きカーボンブラックであるブラックマトリクス用のレジスト組成物として有用である。この場合のカーボンブラックの含有量は、好ましくはレジスト組成物の全固形分に対して25~70%、より好ましくは45~70%、更に好ましくは50~70%である。本発明のシランカップリング剤及び上述のカーボンブラックを含有する本発明のレジスト組成物を用いることにより高濃度でカーボンブラックを含有する分散性の良好なブラックレジスト組成物を製造することが可能となり、かかるブラックレジスト組成物を用いてブラックマトリクスを製造した場合カーボンブラックを高濃度で含有するにもかかわらず、塗布ムラがなく、高

解像力で密着性、保存安定性、耐久性が良好で遮光性の高いブラックマトリックスを製造することが可能となる。

【0022】本発明の組成物はスピンコーター、ロールコーター、カーテンコーター、スクリーン印刷などの公知の方法でガラス基板に塗布される。塗布膜厚は0.2 μm ～10 μm が好ましい。より好ましくは0.3から5 μm である。塗布膜を乾燥させるためにコンベクションオーブンまたはホットプレートが使用される。乾燥温度は50℃～150℃、乾燥時間は30秒～60分が好適である。露光には高圧水銀燈、超高圧水銀燈、キセノンランプ、カーボンアーク燈等の紫外線を発する光源が使用でき、マスクを通して露光することによりレジスト膜に潜像が形成される。その後、未露光部分を溶解させる溶剤で現像することにより画像が形成される。現像液はアセトン、トルエン、MEKなどの有機溶剤も使用可

1) レジストの組成

- | | |
|------------------------------------|-------|
| a) アクリル樹脂 (合成例1で合成) | 25 g |
| b) アクリルモノマー: ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート | 15 g |
| c) 開始剤 (3種併用) | |
| c-1: 2-(2-クロロフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール | |
| 2量体 | 2 g |
| c-2: 4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン | 1.0 g |
| c-3: 2-メルカプトベンゾチアゾール | 1 g |
| d) 顔料 | |
| 表1記載のカーボンブラック | 50 g |
| e) 溶剤 | |
| プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート | 300 g |
| f) シランカップリング剤 | |
| 表3記載 | 5 g |
| g) 分散剤: BYK-182 (ビッケミー社製高分子分散剤) | 5 g |

【0025】2) レジスト感光液の調合

アクリル樹脂、顔料(カーボンブラック)、高分子分散剤に溶剤の一部(125 g)を加え、混合、攪拌し、ミルベースを作った。これをペイントシェーカーで分散処理した。粒径0.5 μm のジルコニアビーズを用い、室温で4時間分散処理してカーボンブラック分散液を調製した。次いで残りの成分を加え、10 μm のメンブレンフィルターで濾過してブラックレジスト感光液を調製した。

【0026】3) レジストの評価

ブラックレジスト感光液をスピンコーターにてガラス基板に塗布し、ホットプレートで80℃、1分間乾燥した。乾燥後のレジストの膜厚は1 μm であった。乾燥後のレジスト膜の塗布ムラを目視観察により評価した。均一な塗膜が得られるものを○、塗布ムラが観察されるものを×とした。又、マクベス反射濃度計 TR927 (コルモルグン社製)で光学濃度(OD)を測定した。次に、このサンプルをマスクを通して高圧水銀灯で2000 mJ/cm²像露光した。温度25℃、濃度0.05

能であるが、環境問題からアルカリ現像液の方が好ましい。一例をあげるならば水酸化ナトリウム水溶液、水酸化カリウム水溶液、炭酸ナトリウム水溶液、炭酸カリウム、アンモニア水、テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド水溶液、などが用いられる。アルカリ現像液には界面活性剤、消泡剤などが添加されていてもよい。現像方法としては、特に制限はなく、パドル法、ディッピング法、スプレー法など公知の方法でおこなうことができる。またブリーチを採用してもよい。画像形成後現像液の乾燥、レジスト膜の硬化を高める目的でポストバーク、後光硬化などを採用してもよい。

【0023】

【実施例】次に、実施例を用いて本発明をより具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り以下の実施例に限定されるものではない。

【0024】実施例1-6および比較例1-6

%の水酸化カリウム水溶液に浸漬現像してレジストパターンを得た。形成できるレジストパターンを顕微鏡で観察し解像力を求めた。解像力が10 μm 以下を○、10 μm を超えるものを×とした。また、セロテープ試験によりレジストパターンの密着性を評価した。レジストパターンが剥離しないものを○、剥離のみられるものを×とした。さらに、レジストパターンをホットプレートで200℃、10分間熱硬化させた後、120℃、2気圧の水蒸気雰囲気の中に2時間暴露させセロテープ試験をおこないレジスト膜の耐久性を評価した。レジストパターンが剥離しないものを耐久性○、剥離のみられるものを耐久性×とした。

【0027】なお、アクリル樹脂は以下の合成例1に従って製造して用いた。

合成例1

酸価200、重量平均分子量5000のスチレン・アクリル酸樹脂20 g、p-メトキシフェノール0.2 g、ドデシルトリメチルアンモニウムクロリド0.2 g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート40

gをフラスコに仕込み、(3, 4-エポキシシクロヘキシル)メチルアクリレート7.6gを滴下し100℃の温度で30時間反応させた。反応液を水に再洗殿、乾燥させて樹脂を得た。KOHによる中和滴定をおこなったところ樹脂の酸価は80であった。また、使用したシランカップリング剤、カーボンブラックの種類、比表面積及びpHは下記の通りである。

【0028】

【表1】

f-1: ビニルトリエトキシシラン

f-2: ビニルトリメトキシシラン

f-3: γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン

f-4: β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン

f-5: γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン

f-6: γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン

f-7: γ -アミノプロピルトリエトキシシラン

【0029】

【表2】

表-2

	比表面積 (m ² / g)	pH
e-1: 旭サーマル (旭カーボン社)	24	8.8
e-2: MA-220 (三菱化学社)	31	3.0
e-3: SP 250 (デグサ社)	40	3.1
e-4: SP 350 (デグサ社)	65	3.5
e-5: MA-11 (三菱化学社)	104	3.5
e-6: #2600 (三菱化学社)	360	6.5
e-7: #4000 (三菱化学社)	80	10.0

【0030】

【表3】

表-3

	シランカップリング剤	顔料	塗布性	解像力	密着性	耐久性	OD
実施例-1	f-1	e-2	○	○ (7 μ)	○	○	3.5
実施例-2	f-2	e-2	○	○ (7 μ)	○	○	3.5
実施例-3	f-3	e-2	○	○ (7 μ)	○	○	3.5
実施例-4	f-4	e-2	○	○ (7 μ)	○	○	3.5
実施例-5	f-5	e-2	○	○ (7 μ)	○	○	3.5
実施例-6	f-6	e-2	○	○ (7 μ)	○	○	3.5
実施例-7	f-7	e-2	○	○ (10 μ)	○	○	3.5
実施例-8	f-3	e-1	○	○ (7 μ)	○	○	3.5
実施例-9	f-3	e-3	○	○ (7 μ)	○	○	3.5
実施例-10	f-3	e-4	○	○ (7 μ)	○	○	3.5
実施例-11	f-3	e-5	○	○ (7 μ)	○	○	3.5
比較例-1	無	e-6	×	×	○	×	2.8
比較例-2	無	e-7	×	×	○	×	2.7
比較例-3	無	e-2	○	○ (7 μ)	○	×	3.5

【0031】

【発明の効果】本発明により得られたブラックレジスト組成物は現像性、解像性、密着性、耐久性が高く遮光性も良好なため高精度の樹脂ブラックマトリックスを安定的に形成できる。従って、本発明のレジスト組成物を用

いることにより、高品位、低コストで液晶ディスプレイ用カラーフィルターを製造することができる。本発明はブラックレジストのみならず他のカラーフィルター製造用レジストに適用することもできる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

G03F 7/075

識別記号

501

F I

G03F 7/075

501